

(12) 特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2004年4月29日 (29.04.2004)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 2004/036569 A1

(51) 国際特許分類⁷: G11B 7/24, 7/0045, 7/005, 7/26
(21) 国際出願番号: PCT/JP2003/011172
(22) 国際出願日: 2003年9月1日 (01.09.2003)
(25) 国際出願の言語: 日本語
(26) 国際公開の言語: 日本語
(30) 優先権データ:
特願 2002-301601
2002年10月16日 (16.10.2002) JP

(71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 松下電器産業株式会社 (MATSUSHITA ELECTRIC INDUSTRIAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒571-8501 大阪府 門真市 大字門真1006番地 Osaka (JP).

(72) 発明者; および

(75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 塩野 照弘 (SH-IONO, Teruhiro) [JP/JP]; 〒547-0012 大阪府 大阪市 平

野区 長吉 六反4丁目2-50 Osaka (JP). 山本 博昭 (YAMAMOTO, Hiroaki) [JP/JP]; 〒666-0257 兵庫県 川辺郡 猪名川町 白金1丁目98-8 Hyogo (JP). 西野 清治 (NISHINO, Seiji) [JP/JP]; 〒545-0035 大阪府 大阪市 阿倍野区 北畠2丁目11-15 Osaka (JP). 三露 常男 (MIT-SUYU, Tsuneo) [JP/JP]; 〒573-1148 大阪府 枚方市 西牧野4-1-1-312 Osaka (JP). 伊藤 達男 (ITO, Tatsuo) [JP/JP]; 〒547-0024 大阪府 大阪市 平野区 瓜破1丁目7-6 Osaka (JP).

(74) 代理人: 特許業務法人池内・佐藤アンドパートナーズ (IKEUCHI SATO & PARTNER PATENT ATTORNEYS); 〒530-6026 大阪府 大阪市 北区 天満橋1丁目8番30号 OAPタワー26階 Osaka (JP).

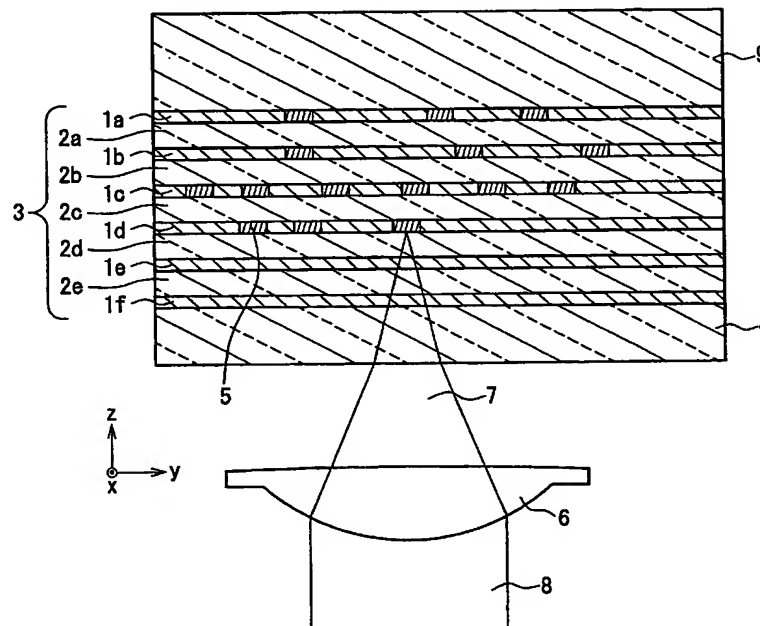
(81) 指定国 (国内): CN, JP, US.

(84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).

[続葉有]

(54) Title: INFORMATION RECORDING MEDIUM, PROCESS FOR PRODUCING THE SAME AND OPTICAL INFORMATION RECORDING AND REPRODUCING DEVICE

(54) 発明の名称: 情報記録媒体およびその製造方法、並びに光学情報記録再生装置



(57) Abstract: An information recording medium comprising recording zones capable of three-dimensional information recording, the recording zones (3) comprising at least one recording layer (1a-1f) containing titanium oxide. The titanium oxide is preferably a titanium oxide of at least one of anatase and brookite types. The recording layer (1a-1f) may consist substantially of titanium oxide or may comprise titanium oxide and a low-refractive-index material whose refractive index is lower than that of titanium oxide.

[続葉有]



添付公開書類:
— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(57) 要約: 本発明の情報記録媒体は、3次元的な情報の記録が可能な記録部を含んでおり、前記記録部(3)は、記録層(1a~1f)を少なくとも1層含み、前記記録層(1a~1f)は、酸化チタンを含んでいる。酸化チタンは、アナターゼ型およびブルッカイト型のうちの少なくとも1種であることが好ましい。記録層(1a~1f)は、実質的に酸化チタンから形成されていてもよいし、酸化チタンと、酸化チタンよりも屈折率の小さい低屈折率材料とを含んでいてもよい。

明 細 書

情報記録媒体およびその製造方法、並びに光学情報記録再生装置

技術分野

本発明は、情報記録媒体およびその製造方法、並びに光学情報記録再生装置に関する。

背景技術

情報を 3 次元的に記録することが可能な情報記録媒体として、従来、
図 9 に示す記録媒体があった（河田善正他：“多層膜構造を有する有機
10 記録媒体を用いた 3 次元光メモリ”、Optics Japan 2000 講演予稿
集 p.95-96、7pB12（2000 年））。この情報記録媒体は、ガラス基板 1
0 4 上に、フォトンモード記録材料であるウレタンーウレア共重合体を用いた記録層 1 0 1 a～1 0 1 d と、PVA（ポリビニルアルコール）
膜とポリメチルメタアクリレート（PMMA）膜とからなる中間層 1 0
15 2 a～1 0 2 c とを交互に積層したものである。

この情報記録媒体の記録層 1 0 1 a～1 0 1 d のうち、所望の記録層
に、対物レンズ 1 0 6 でレーザ光 1 0 8 を集光する（収束光 1 0 7 を照射する）ことにより、情報を記録することができる。ここで用いられる
レーザ光 1 0 8 は、パルス幅が約 1 0 0 フェムト秒でピークパワーが非
20 常に高いパルスレーザ光である。このようなパルスレーザ光を記録層 1
0 1 a～1 0 1 d に集光することにより、非線形吸収現象の 1 つである
2 光子吸収を利用して記録層 1 0 1 a～1 0 1 d に情報を記録できる。

具体的には、記録層 1 0 1 a～1 0 1 d における収束光 1 0 7 の照射
領域のうち、収束光のパワー密度の高い部分（集光点）で 2 光子吸収が

起こり、実際に照射された光の波長の半分の波長を有する光が照射されたような現象が生じて情報ビット105が書き込まれる。情報ビット105に低パワーの光を集光し、その反射光を、対物レンズ106を介して光検出器（図示せず）で検出することにより、信号再生を行うことができる。この情報記録媒体は、記録層が対物レンズの光軸方向（z軸方向）に複数積層されているので、3次元的な情報の記録が可能となり、記録容量が増大する。

しかし、上記従来の情報記録媒体は、記録層の記録感度が良くないという問題があった。このため、1パルスで1つの情報ビットを形成する1回書きをする場合、光源として、ピークパワーが非常に大きい（約100kW程度の）フェムト秒レーザを用いる必要があり、光源の構造が複雑になるという問題があった。ピークパワーがそれより小さい光源を用いる場合は、同じ場所を多数回（例えば数十～数千回）繰り返し記録する必要があり（フォトンモード記録材料を用いているため蓄積記録が可能）、書き込み速度が遅くなるという問題が生じていた。

発明の開示

本発明の情報記録媒体は、3次元的な情報の記録が可能な記録部を含む情報記録媒体であって、前記記録部が記録層を少なくとも1層含み、前記記録層が酸化チタンを含むことを特徴とする。

本発明の情報記録媒体の製造方法は、3次元的な情報の記録が可能な記録部を含み、前記記録部が記録層を少なくとも1層含み、前記記録層が酸化チタンを含む情報記録媒体の製造方法であって、酸化チタンを含む塗料を塗布することにより前記記録層を形成する工程を含むことを特徴とする。

本発明の光学情報記録再生装置は、3次元的な情報の記録が可能な記

録部を含み、前記記録部が記録層を少なくとも 1 層含み、前記記録層が酸化チタンを含む情報記録媒体に対して情報の記録および再生を行う光学情報記録再生装置であって、記録光を出射する光源と、再生光を出射する光源と、前記記録光を出射する光源および前記再生光を出射する光源から出射された光を前記情報記録媒体に集光する対物レンズと、前記情報記録媒体で反射した光を検出する光検出器とを備え、前記酸化チタンの構造変化により生じる前記酸化チタンの光学定数の変化を利用して前記記録部に情報を記録し、前記酸化チタンの光学定数の変化を利用して前記情報を再生することを特徴とする光学情報記録再生装置。

10

図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の実施の形態 1 における情報記録媒体の断面構成および情報を記録／再生する様子を示す説明図である。

図 2 A および図 2 B は、本発明の実施の形態 1 における情報記録媒体の記録層の厚さと反射率との関係を示す図である。

15

図 3 A ～図 3 D は、本発明の実施の形態 1 における情報記録媒体の各製造工程における断面図である。

図 4 は、本発明の実施の形態 1 の光学情報記録再生装置の光学ヘッドを示す略構成図ある。

図 5 A は、本発明の実施の形態 2 における情報記録媒体の断面構成および情報を記録／再生する様子を示す説明図であり、図 5 B は、図 5 A に示す情報記録媒体の記録層の拡大図である。

20

図 6 は、本発明の実施の形態 2 における情報記録媒体の記録層の厚さと反射率との関係を示す図である。

図 7 A は、本発明の実施の形態 3 における情報記録媒体の断面構成および情報を記録／再生する様子を示す説明図であり、図 7 B は、図 7 A

25

に示す情報記録媒体の記録層の拡大図である。

図 8 は、本発明の実施例の情報記録媒体における 1 ビット記録時のエネルギー閾値およびピークパワー閾値とレーザ光のパルス幅との関係を示す図である。

- 5 図 9 は、従来の情報記録媒体の断面構成および信号を記録／再生する様子を示す説明図である。

発明を実施するための最良の形態

- 10 本実施の形態の情報記録媒体は、記録層が所定の光を吸収して構造変化する酸化チタン (TiO_2) を含んでいるので、従来のように非常に高いピークパワーを有するレーザ光でなくても、1 パルスで 1 つの情報ビットを形成できる。したがって、本実施の形態によれば、高感度で高速記録が可能な情報記録媒体を提供できる。

- 15 本実施の形態の情報記録媒体において、酸化チタンは、アモルファスおよび結晶形のうちの少なくとも一種であってもよいし、上記結晶形は、アナターゼ型、ブルッカイト型、およびルチル型からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。特に、酸化チタンは、安定、高感度、且つ高速で、ルチル型への構造変化が可能な、アナターゼ型およびブルッカイト型からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であることが好ましい。
- 20

- 本実施の形態の情報記録媒体において、記録層は、実質的に酸化チタン (TiO_2) からなることが好ましい。記録層が実質的に酸化チタンのみから形成されていると、例えば、記録層が酸化チタンと酸化チタンよりも屈折率の小さい低屈折率材料（樹脂、無機材料等）とを含む後述
- 25 の情報記録媒体よりも、反射率が高く、読み出し光量が大きいため、再生信号の品質が良い。尚、本明細書において、記録層が実質的に酸化チ

タンからなるとは、記録層が、記録層の形成時に意図せずに混入した不純物質を除いて酸化チタンのみから形成されていることを意味する。具体的には、例えば記録層に、酸化チタンが90wt%以上含まれていることが好ましい。

- 5 本実施の形態の情報記録媒体において、記録層は、酸化チタンと、酸化チタンよりも屈折率の小さい低屈折率材料とを含んでいることが好ましい。記録層に含まれる酸化チタンの含有量を制御することにより、反射率を所望の値へと小さくできるからである。反射率を所望の値へと小さくできれば、記録層の層数が多い（例えば、10～50層の記録層を含む）情報記録媒体において、1層当たりの光の損失を減らして、各記録層へ入る光の量を互いに近づけることができる。

- 10 本実施の形態の情報記録媒体において、記録層は、酸化チタンを5wt%以上100wt%未満含んでいることが好ましい。記録層における酸化チタンの含有量を5wt%以上とすることで、記録感度を实用レベルにまで向上させることができるからである。

- 酸化チタンは粒状であり、酸化チタンの平均粒径は、記録光の波長および再生光の波長よりも短いことが好ましい。酸化チタンによる記録光および再生光の回折損失による光損失を抑制できるからである。さらに、酸化チタンの平均粒径は、記録光の波長および再生光の波長の1/4よりも短いことが好ましい。回折損失に加えて散乱損失も抑制できるので、記録光および再生光の光損失をより少なくすることができるからである。尚、この場合、微粒子の一部が凝集してみかけの粒径が記録光の波長および再生光の波長よりも長い粒子（凝集塊）が存在する場合も含まれるが、このように、微粒子が凝集している場合でも、上記みかけの
20 粒径は、記録光の波長および再生光の波長よりも短いことが好ましい。

- 25 本発明の情報記録媒体において、低屈折率材料が樹脂である場合、記

録層の形成が容易であり、樹脂の断熱効果により記録および再生の感度を高めることができる点において好ましい。低屈折率材料が無機材料である場合、記録層の安定性が高まり好ましい。アナターゼ型またはブルックイト型の酸化チタンには光触媒作用があるため、紫外線の照射により有機材料を分解する可能性があるが、無機材料にはそのような問題が無いからである。

また、本実施の形態の情報記録媒体は、記録層を複数含み、記録部は、記録光および再生光に対して実質的に透明な複数の中間層をさらに含み、記録層と中間層とが交互に積層されており、多層構造を実現している。

また、本実施の形態の情報記録媒体は、記録光および再生光に対して実質的に透明な保護層をさらに含み、保護層が記録部の光の入射側に配置されていることが好ましい。記録部を傷やほこり等から防ぐことができるからである。

また、本実施の形態の情報記録媒体は、記録光および再生光に対して実質的に透明な保護層をさらに含み、保護層は、記録部の光の入射側に配置され、記録層に含まれる低屈折率材料と同じ材料からなることが好ましい。また、記録層が、酸化チタンと、酸化チタンよりも屈折率の小さい低屈折率材料とを含む場合、中間層は、上記低屈折率材料と同じ材料からなることが好ましい。中間層や保護層を、記録層に含まれる低屈折率材料と同じ材料から形成すれば、例えば、侵食等の化学反応による問題が生じることがなく、中間層と記録層、保護層と記録層について良好な境界面を形成できるからである。また、情報記録媒体の低コスト化も実現できるからである。ここで、同じ材料とは同種類の物質という意味であって、例えば重合度の違いで分子量が異なる場合であっても同じ材料である。

本実施の形態の情報記録媒体においては、記録層の一部に情報が記録され、記録された情報を再生する光の波長を λ とし、記録層のうちの上記情報が記録された部分の屈折率を n' とし、記録層のうちの上記情報が記録されていない部分の屈折率を n としたとき、記録層の厚さ L は

5、 $\lambda / (2n) < L < 3\lambda / (4n')$ 、または $\lambda / n < L < 5\lambda / (4n')$ の関係を満たしていることが好ましい。記録層の厚さ L が、上記関係を満たしていると、反射率のコントラストまたは変調率が大きく、再生信号の品質が向上するからである。

本実施の形態の情報記録媒体の製造方法によれば、本発明の情報記録

10 媒体を容易に、且つ低コストで作製できる。

本実施の形態の情報記録媒体の製造方法においては、記録光および再生光に対して実質的に透明な材料からなる塗料を塗布することにより中間層を形成する工程をさらに含み、記録層を形成する工程と中間層を形成する工程とを、所定の順序で、かつ所定の数だけ周期的に繰り返すこ

15 ともできる。この方法によれば、記録層と中間層とを複数備えた多層構造の情報記録媒体を、容易に、且つ低コストで作製できる。

本実施の形態の光情報記録再生装置によれば、本発明の情報記録媒体に対して情報の記録および再生を行うことができる。

本実施の形態の光情報記録再生装置において、記録光を出射する光源

20 がパルスレーザ光源であり、パルス幅が1ピコ秒以上5ナノ秒以下であることが好ましい。また、記録光を出射する光源のピークパワーが、2W以上300W以下であることが好ましい。本実施の形態の情報記録媒体に対して1パルスで1つの情報ビットを形成できるからである。

本実施の形態の光学情報記録再生装置においては、非線形吸収現象を

25 利用して情報記録媒体の記録部に情報ビットを形成することが好ましく、非線形現象は、2光子吸収または多光子吸収を含むことが好ましい。

本実施の形態の光情報記録再生装置においては、前記記録部に記録されている情報ビットを通過しない順序で、情報記録媒体の記録部に情報ビットを3次元的に記録することが好ましく、例えば、記録部内の対物レンズからより離れた位置から近い位置に向って、順に、情報ビットを形成することが好ましい。このような順序で情報ビットを形成することにより、情報ビットによる散乱光や不要回折光等の迷光を減らすことができるからである。

本実施の形態の光学情報記録再生装置において、記録光を出射する光源と、再生光を出射する光源とが共通であることが好ましい。光源が一つとなり光学情報記録再生装置の構成をより簡単にできるからである。

本実施の形態の光学情報記録再生装置において、再生光を出射する光源の波長は $0.388\mu\text{m} \sim 0.413\mu\text{m}$ であることが好ましい。

本実施の形態の光学情報記録再生装置を用いて情報記録媒体へ情報を記録する際に利用する酸化チタンの構造変化は、アナターゼ型またはブルカイト型からルチル型への変化であることが好ましい。アモルファスからアナターゼ型、ブルカイト型またはルチル型への変化であってもよい。

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照しながら説明する。

(実施の形態1)

本発明の実施の形態1の情報記録媒体およびその製造方法、並びに光学情報記録再生装置について、図1～図4を用いて説明する。

図1は、本実施の形態の情報記録媒体の断面構成および情報を記録および再生する様子を示している。図2Aおよび図2Bは、本実施の形態の情報記録媒体の記録層の膜厚と反射率との関係を示している。図3は、本実施の形態の情報記録媒体の各製造工程における断面図を示している。図4は本実施の形態の光学情報記録再生装置の光ヘッドの概略構成

を示している。

図 1 に示すように、本実施の形態の情報記録媒体には、基板 9 上に記録部 3 および保護層 4 が形成されている。記録部 3 は、複数の記録層 1 a ~ 1 f と複数の中間層 2 a ~ 2 e とを含み、記録層と中間層とが交互に積層されている。すなわち、記録部 3 には、基板 9 側から、記録層 1 a、中間層 2 a、記録層 1 b、・・・、記録層 1 e、中間層 2 e、および記録層 1 f がこの順に積層されている。本実施の形態の情報記録媒体は、記録部 3 に複数の記録層を含むことで、平面的な情報の記録に加えて、厚さ方向への情報の記録が可能である。尚、以下、記録層 1 a ~ 1 f のうちの任意の記録層について述べるときは記録層 1 とし、中間層 2 a ~ 2 e のうちの任意の中間層について述べるときは中間層 2 とする。

図 1 に示すように、本実施の形態の情報記録媒体は、情報の記録時および再生時には、保護層 4 が光の入射側となる。記録時には、レーザ光を対物レンズ 6 により記録層 1 a ~ 1 f のいずれかに集光して（収束光 7）、情報ビット 5 を形成する。再生時には、レーザ光 8 を対物レンズ 6 により所望の記録層 1 a ~ 1 f に集光し（収束光 7）、情報ビット 5 によって反射された光を利用して情報を再生する。

本実施の形態の情報記録媒体は、記録層 1 が酸化チタン (TiO_2) を含んでいることを特徴としている。本発明者らは、比較的低パワーのレーザ光を照射することにより酸化チタンが構造変化することを見出し、その構造変化に伴う光学定数の変化を利用して情報が記録および再生される情報記録媒体を得た。

本実施の形態の情報記録媒体では、記録層 1 が実質的に酸化チタン (TiO_2) のみから形成されているため、例えば、記録層が酸化チタンと酸化チタンよりも屈折率の小さい低屈折率材料（樹脂、無機材料等）とを用いて形成された後述の情報記録媒体（実施の形態 2）よりも、入

射光の散乱損失または回折損失が少なく反射率が高い。すなわち、本実施の形態の情報記録媒体は、読み出し光量が大きく（光利用効率が高く）、再生信号の品質が良い点において実施の形態 2 よりも優れている。

- 尚、本明細書において、記録層が実質的に酸化チタンからなるとは、
- 5 記録層が、記録層の形成時に意図せずに混入した不純物質を除いて酸化チタンのみから形成されていることを意味する。具体的には、例えば記録層に、酸化チタンが 90 wt % 以上含まれていることが好ましい。

- 酸化チタンは、アモルファスおよび結晶形のうちの少なくとも一種であり、前記結晶形は、アナターゼ型、ブルッカイト型、およびルチル型
- 10 からなる群から選ばれる少なくとも 1 種であってもよい。

基板 9 は、例えば、ポリカーボネート、PMMA、ノルボルネン系樹脂（例えば、「アートン」（JSR 株式会社製））、またはシクロオレフィン樹脂（例えば、「ゼオネックス」（日本ゼオン株式会社製））等にて形成できる。

- 15 中間層 2 は、記録光および再生光に対して実質的に透明であればよく、その材料について特に制限はないが、例えば、PMMA、フォトリソ樹脂、紫外線硬化樹脂、またはポリエステル等にて形成できる。

- 保護層 4 についても、記録光および再生光に対して実質的に透明であれば材料について特に制限はないが、例えば、ポリカーボネート、PMMA、フォトリソ樹脂、紫外線硬化樹脂またはポリエステル等にて
- 20 形成できる。保護層 4 を設けることで、記録部 3 を傷やほこり等から防ぐことができる。

- 尚、上記中間層 2 および保護層 4 について、記録光および再生光に対して実質的に透明であるとは、記録光および再生光のうち散乱成分を除いてほとんどを吸収しないで透過させることをいう。具体的には、例えば記録層一層あたりについて吸収率が 1 % 以下であることが好ましく、
- 25

0. 1%以下であることがより好ましい。

保護層4は、中間層2と実質的に同じ材料から形成されていることが好ましい。同じ材料を選択することによって、情報記録媒体の低コスト化を実現できるからである。尚、ここで、同じ材料とは、同種類の物質
5 という意味であって、例えば重合度の違いで分子量が異なる場合であっても同じ材料である。

本実施の形態の情報記録媒体では、基板9の厚さは、例えば1.1mmであり、記録層1a~1fの厚さは、それぞれが例えば1μm以下であり、中間層2a~2eの厚さは、それぞれが例えば3μm~5μm程度
10 度であり、保護層4の厚さは、例えば100μm程度である。記録層1には、全ての層またはいずれかの層にトラックサーボ用のトラック溝が形成されている。

次に、本実施の形態の情報記録媒体に対する情報の記録について説明する。

15 記録層1に、記録層1に含まれる酸化チタンの吸収端波長（光の吸収が生じ始める波長）より短い波長の光を照射すると、酸化チタンが光を吸収する。この光吸収により生じた熱により記録層が所定の温度に達すると、酸化チタンが構造変化し、その構造変化に伴う光学定数の変化により、記録層1に情報ビット5が形成される。

20 例えば、アナターゼ型酸化チタン（屈折率 $n=2.52$ ）は、レーザ光を受けて凡そ700℃に到達すると、ルチル型酸化チタン（屈折率 $n=2.76$ ）へと変化する。ブルッカイト型酸化チタン（屈折率 $n=2.65$ ）では凡そ700℃に到達するとルチル型酸化チタン（屈折率 $n=2.76$ ）へと変化する。アモルファスの酸化チタンでは凡そ300
25 ℃に到達すると、アナターゼ型酸化チタンまたはブルッカイト型酸化チタンへと変換し、凡そ700℃にまで達すると、アナターゼ型またはブ

ルッカイト型を経てルチル型酸化チタンへと変化する。すなわち、アモルファスからアナターゼ型またはブルッカイト型への構造変化は、比較的小さなレーザパワーで行え、アナターゼ型またはブルッカイト型からルチル型への構造変化は、上記レーザパワーよりもより大きなレーザパワーで行える。

ルチル型からアモルファス、アナターゼ型、ブルッカイト型への構造変化も可能であると考えられるが、ルチル型からアナターゼ型またはブルッカイト型へは、直接変化させることはできない。ルチル型酸化チタンを溶融（1800℃以上）して一旦アモルファスとした後、アナターゼ型、ブルッカイト型へと構造変化させることとなるので、ルチル型をアナターゼ型またはブルッカイト型へと変化させるためには、レーザ光8にはより大きなレーザパワーのものが必要である。

記録層1は、上記構造変化に伴い大きな屈折率変化 Δn を生じる。例えば、アナターゼ型からルチル型への構造変化では、屈折率変化 Δn は0.24である。情報記録媒体の記録層1に、例えば、アナターゼ型酸化チタンを用い、酸化チタンにレーザ光を照射して、アナターゼ型からルチル型へと構造変化させれば、この構造変化により屈折率変化を生じた微小領域（ルチル型酸化チタン）を情報ビット5とすることができるが、上記のとおり、情報ビット5（ルチル型酸化チタン）と情報ビット5が形成されていない記録層1の部分（アナターゼ型酸化チタン）との屈折率差が大きいと、良好なSN比で情報を再生できる。

また、アナターゼ型またはブルッカイト型からルチル型への構造変化により形成された情報ビット5は、上記構造変化が準安定な結晶形から安定な結晶形への構造変化であるため、非常に安定で情報の長期保存性に優れている。また、比較的低パワーのレーザ光により上記構造変化が生じ、さらに、結晶形から結晶形への構造変化の速度、すなわち転位の

速度は比較的速い。したがって、上記構造変化にともなう光学定数の変化を利用すれば、記録安定性に優れ、高速記録および高感度記録可能な write once の情報記録媒体を実現できる。

尚、記録層 1 が、例えば、アモルファスと結晶形の混合物であっても、上記結晶形（アナターゼ型またはブルッカイト型）の酸化チタンを含む限り、安定、高感度、且つ高速記録が可能である。

ルチル型酸化チタンを含む情報ビット 5 は、上記のとおり、レーザ光 8 の照射により、アモルファスやアナターゼ型またはブルッカイト型への構造変化も可能であると考えられるため、Rewritable 記録可能な情報記録媒体も実現できる。

記録光を記録層 1 に集光すると、光パワー密度（光子密度）の高い集光部で、非線形現象が高い確率で誘起される。尚、ここでいう非線形現象とは、記録層 1 の吸収感度が照射した光のエネルギーに比例しない現象のことであり、例えば、吸収感度に閾値がある場合、吸収感度が光のエネルギーのほぼ 2 乗特性となる 2 光子吸収や、ほぼ n 乗特性（ n は 3 以上）となる多光子吸収が発生する場合、2 光子吸収や多光子吸収がきっかけとなりプラズマが生じる場合、およびこれらが組み合わされる場合等に生じる現象を含んでいる。例えば、記録光の集光部において記録層 1 に 2 光子吸収が発生する場合、集光部における記録層 1 は二つの光子を同時に吸収するので、記録層 1 に、あたかも記録波長の半分の波長（所定の波長）の光が照射されたようになる。記録層 1 に含まれる酸化チタンが、上記所定の波長の光を吸収し、この光吸収により生じた熱により酸化チタンが構造変化すれば、その構造変化に伴う光学定数の変化によって情報ビット 5 が形成される。このような非線形現象を利用した情報の記録は、光の吸収の生じる領域を集光スポット程度の微小な領域に局在化できるので、情報ビット 5 を高密度に形成できる。

例えば、アナターゼ型酸化チタンまたはブルッカイト型酸化チタンの吸収端波長はいずれも $0.388\mu\text{m}$ であるので、記録層 1 がアナターゼ型またはブルッカイト型の酸化チタンを含む場合、例えば、波長が $0.76\mu\text{m}$ 以下のパルスレーザを照射すると、2光子吸収現象を利用して情報を記録できる。

次に、本実施の形態の情報記録媒体に対する情報の再生について説明する。

アナターゼ型酸化チタンまたはブルッカイト型酸化チタンの吸収端波長はいずれも $0.388\mu\text{m}$ であり、ルチル型酸化チタンの吸収端波長は $0.413\mu\text{m}$ である。したがって、記録層 1 が実質的にアナターゼ型酸化チタンまたはブルッカイト型酸化チタンからなり、特に 3 次元方向により多くの情報ビット 5（ルチル型酸化チタン）が形成された情報記録媒体に対しては、再生光として、それらの吸収端波長（ $0.413\mu\text{m}$ ）よりも長い波長（例えば、 $0.65\mu\text{m}$ ）の光を用いる事が好ましい。複数の記録層 1 を通過しても光の損失が少ないからである。

再生時に、アナターゼ型酸化チタンまたはブルッカイト型酸化チタンの吸収端波長と、ルチル型酸化チタンの吸収端波長との間の波長（ $0.388\mu\text{m} \sim 0.413\mu\text{m}$ ）の光、例えば、 $0.405\mu\text{m}$ の半導体レーザを用いると、アナターゼ型酸化チタンおよびブルッカイト型酸化チタンは、その光に対して透明であるが、ルチル型酸化チタン（情報ビット 5）については光の吸収が生じる。この点を生かせば、屈折率変化と吸収係数変化とを利用して読み出しのコントラストを高めることができる。ただし、上記波長の半導体レーザを用いた情報の再生は、3 次元方向により多くの情報ビット 5 が形成された情報記録媒体に対しては光の吸収が生じるため適さず、記録層 1 の層数が比較的少ない情報記録媒体に適している。

また、 $0.405\ \mu\text{m}$ を含む $0.5\ \mu\text{m}$ 以下の波長の光であれば、情報が高密度に記録された記録媒体、例えば、2光子吸収現象を利用して情報ビット5が高密度に形成された情報記録媒体の情報を再生できる。

次に、図2を用いて、記録層の厚さ（複数の記録層1a～1fのうちから選ばれるいずれか1層の記録層の厚さ（図1参照））と反射率との関係について説明する。

ただし、図2に示した例では、中間層2の屈折率は1.6であり、照射した光の波長は $0.65\ \mu\text{m}$ である。図2における破線は、アナターゼ型酸化チタン（未記録状態、屈折率 $n = 2.52$ ）の反射率を示し、実線は、ルチル型酸化チタン（記録状態、屈折率 $n' = 2.76$ ）の反射率を示している。すなわち、実線は、情報ビット5における反射率を示している（図1参照）。

図2に示すように、本実施の形態の情報記録媒体では、酸化チタンの構造変化に伴い、光学定数の一種である反射率が変化しているので、記録層1における未記録部分（アナターゼ型酸化チタン）の反射率と、記録部分（ルチル型酸化チタン）の反射率との差を利用して情報を再生できる。また、未記録部分の酸化チタン、すなわち、情報ビット5が形成されていない記録層についての反射率は、フォーカス誤差信号として、フォーカスサーボに用いることができる。

図2Aおよび図2Bに示すように、記録層1における未記録部分および記録部分（情報ビット5）の反射率は、それぞれ、その厚さとの関係で周期的に変化している。記録層1における未記録部分の反射率は、厚さ $(m - 0.5)\lambda / (2n)$ において18%と大きく、記録部分の記録層（情報ビット5）の反射率は、厚さ $(m - 0.5)\lambda / (2n')$ において25%と大きい。ただし、 m は整数である。

記録層の厚さを、未記録部分（アナターゼ型酸化チタン）の反射率と

記録部分（ルチル型酸化チタン）の反射率との差が大きい厚さとすれば、良好な S N 比で情報を再生できる点において、好ましい。例えば、記録層の層数が少ない（例えば、4～9 層の記録層を含む）の情報記録媒体では、記録層の厚さを、例えば、反射率のピークがあらわれる、 $\lambda / 4 n \sim \lambda / 4 n'$ 程度とすればよい。一方、記録層の層数が多い（例えば、10～50 層の記録層を含む）情報記録媒体では、記録層の厚さを上記厚さよりも薄くして、1 層あたりの光の反射率を減らし、各層に入射する光の割合を近くすることが好ましい。この場合、記録層の厚さは、層数に応じて、例えば、5 nm 以上 50 nm 以下の範囲で設定すればよい。

また、図 2 A に示すように、未記録部分（アナターゼ型酸化チタン）と記録部分（ルチル型酸化チタン）とでは、反射率変化の周期（周期はそれぞれ $\lambda / (2 n)$ 、 $\lambda / (2 n')$ ）が若干異なるため、例えば、2 周期目や 3 周期目、すなわち、図 2 A における第 2 番目の山形曲線が描かれた厚さ領域や第 3 番目の山形曲線が描かれた厚さ領域では、第 1 番目の山形曲線の厚さ領域より、コントラストまたは変調率が大きくなる厚さ領域が存在する。したがって、記録層の厚さを、上記コントラストまたは変調率が大きくなる厚さ領域のうちから選択すれば、再生信号の品質を高めることができる。

上記コントラストまたは変調率が大きい厚さ L の領域は、2 番目の山形曲線では、 $\lambda / (2 n) < L < 3 \lambda / (4 n')$ であり、3 番目の山形曲線では $\lambda / n < L < 5 \lambda / (4 n')$ である。ただし、L は記録層の厚さであり、 λ は再生光の波長であり、 n' は記録層のうちの情報が記録された部分（記録部分）の屈折率であり、 n は記録層のうちの情報が記録されていない部分（未記録部分）の屈折率である。尚、記録層の厚さが厚すぎると、膜厚の精度が悪くなるので、記録層の厚さは上記範

囲内であることが望ましい。

次に、本実施の形態の情報記録媒体の製造方法について、図 3 A～図 3 Dを用いて説明する。

まず、基板 9 を用意し（図 3 A 参照）、基板 9 上に、例えばスピンコート等の方法を用いて、酸化チタンを含む塗料を塗布して記録層 1 a を形成する（図 3 B 参照）。さらにその上に、スピンコート等の方法を用いて、中間層の材料を含む塗料を塗布することにより、中間層 2 a を形成する（図 3 C 参照）。さらにその上に、同様に記録層 1 b、中間層 2 b、記録層 1 c・・・、記録層 1 f を繰り返し形成する。最後に、保護層 4 の材料を含む塗料を、記録層 1 f に塗布して保護層 4 を形成するか、またはフィルム形成法等を用いて記録層 1 f 上に保護層 4 を形成する（図 3 D 参照）。このように、材料を塗布して記録層 1 および中間層 2 を形成することにより、容易に、かつ低コストで本実施の形態の情報記録媒体を作製できる。

また、中間層または記録層を余剰に形成し、余剰に形成した部分（つまり記録部 3 の一部であって、光が入射する側の部分）を保護層 4 としてもよい。すなわち、記録層 1 f 上に中間層 2 a～2 e と同様の層をさらに形成して保護層 4 とするか、または、記録層 1 f を厚く形成してその一部を保護層 4 として機能させることも可能である。このようにすれば、記録部 3 と別工程で保護層 4 を形成する必要がなくなり、保護層 4 を記録部と実質的に同じ材料とすることができる。

酸化チタンを含む塗料としては、例えば、アナターゼ型酸化チタンまたはブルッカイト型酸化チタンの微粒子（平均粒径 5 nm～50 nm）が水等の分散媒に分散した懸濁液を用いることができる。酸化チタンの結晶は、結晶軸をもつため、屈折率について偏光異方性があるが、酸化チタンの微粒子が分散された上記懸濁液を用いて作製された記録層 1 に

においては、結晶軸の方向がランダムとなるので、記録層における偏光異方性を抑制できる。

次に、本実施の形態の光学情報記録再生装置および情報記録再生方法について説明する。

5 図4に示すように、本実施の形態の光学情報記録再生装置の光学ヘッドには、再生用と記録用の2種類の光源20a、20bが設けられ、光源20a、20bから情報記録媒体21までの光路中に、ビームスプリッタ18a、18b、コリメータレンズ16、フォーカス誤差信号／トラック誤差信号検出素子15、立ち上げミラー12、球面収差補正素子
10 13、対物レンズ6が配置されている。光源20aは、例えば、波長0.405 μ mの再生用の半導体レーザ光源であり、光源20bは、例えば、波長0.76 μ mで、パルス幅が例えば1ピコ秒～10ナノ秒の記録用の半導体パルスレーザ光源である。

尚、本実施の形態の光学情報記録再生装置においては、記録用の光源
15 と再生用の光源とを別に設けているが、記録用の光源および再生用の光源を一つの光源で兼用することも可能である。この場合、例えば波長650nmの光源を用い、記録用にはパルス発振させてピークパワーの大きいレーザ光を出射し、再生用には連続発振させてピークパワーの小さいレーザ光を出射するように設定することにより、本実施の形態の情報
20 記録媒体の記録および再生を実現できる。これにより光源が一つとなり装置の構成をより簡単にできる。

記録時においては、光源20bから出射されたレーザ光22bは、ビームスプリッタ18aによりY軸方向に折り曲げられ、コリメータレンズ16により略平行光となり、回折型のフォーカス誤差信号／トラック
25 誤差信号検出素子15を透過（0次回折光利用）して、立ち上げミラー12によって光路をz軸方向に折り曲げられる。そして、z軸方向に折

り曲げられたレーザ光 8 は、球面収差補正素子 1 3 を通過して、対物レンズ 6 によって情報記録媒体 2 1 の記録部 3 に集光（収束光 7）し、図 1 に示すような情報ビット 5 が形成される。情報ビット 5 は、記録層の光学定数の変化を利用して形成されるが、本実施の形態では、酸化チタンの構造変化に伴う記録層 1 の屈折率変化や反射率変化等を利用して情報ビット 5 が形成される。

従来の情報記録媒体に対して情報を記録する光学情報記録再生装置においては、1 パルスで 1 情報ビット 5 を形成する 1 パルス書きをするためには、情報の書き込み光源（記録光を出射する光源）として、パルス幅が約 1 0 0 フェムト秒で、ピークパワーが約 1 0 0 k W の大出力パルスレーザを出力可能な光源が必要であったが、例えば、記録層が実質的にアナターゼ型酸化チタンからなる本実施の形態の情報記録媒体に対して情報を記録する、本実施の形態の光学情報記録再生装置においては、書き込みエネルギーが 1 パルス当たり 2 5 0 p J ~ 1 0 n J 程度であるとすれば、パルス幅が例えば 1 ピコ秒以上 5 ナノ秒以下と比較的長パルスであり、ピークパワーが、例えば 2 W 以上 3 0 0 W 以下と比較的小さいパルスレーザを、記録光を出射する光源として用いることができる。このように、比較的低いピークパワーで情報を記録可能とすることにより、光源である半導体レーザの構造を簡単にできる。ピークパワーがそれほど高くない半導体レーザは、出射端面破壊がされにくいからである。

尚、低パワーで情報を記録できる理由については明らかではないが、本実施の形態の情報記録媒体においては、2 光子吸収または多光子吸収のみにより情報が記録されるのではなく、この 2 光子吸収または多光子吸収がきっかけで強電界によりプラズマが発生して、酸化チタンの構造変化が誘発され、記録が促進されているためと思われる。

再生時においては、光源 2 0 a から出射されたレーザ光 2 2 a は、ピ

ームスプリッタ 18 a と 18 b を透過して、コリメータレンズ 16 により略平行光となり、回折型のフォーカス誤差信号／トラック誤差信号検出素子 15 を透過（0 次回折光利用）して、立ち上げミラー 12 によって光路を z 軸方向に折り曲げられる。そして、z 軸方向に折り曲げられたレーザ光 8 は、球面収差補正素子 13 を通過して、対物レンズ 6 によって情報記録媒体 21 の記録部 3 に集光（収束光 7）する。記録層 1 に形成された情報ビット 5 によって反射された光は、逆方向に折り返し、対物レンズ 6、球面収差補正素子 13、立ち上げミラー 12 を順に通過し、回折型フォーカス誤差信号／トラック誤差信号検出素子 15 によって、複数の光に分岐され（1 次回折光利用。ただし、図 4 においては簡略化のため、回折型フォーカス誤差信号／トラック誤差信号検出素子 15 からビームスプリッタ 18 b までの光路において分岐光は図示せず。）、コリメータレンズ 16 により収束光となり、さらにビームスプリッタ 18 b により -z 軸方向に偏向される。-z 軸方向に偏向された複数の分岐光 17 a ～ 17 c は、ピンホールアレイ 14 のそれぞれのピンホール 14 a ～ 14 c を通過して光検出器 19 a ～ 19 c で検出される。

また、本実施の形態においては、複数のピンホールを有するピンホールアレイ 14 を分岐光 17 a ～ 17 c 全体のほぼ焦点の位置に設置しているが、別々のピンホールを分岐光 17 a ～ 17 c のそれぞれの焦点に対応する位置に配置してもよい。ピンホール 14 a ～ 14 c の大きさをそれぞれ分岐光 17 a ～ 17 c よりも小さくすることによって、収束光 17 a ～ 17 c の中心部の光のみを検出し、収束光 17 a ～ 17 c の周辺付近に分布する不要な高次収差光を除去することができる。これにより、再生信号だけでなくサーボの誤差信号の S/N までも向上させることができる。

尚、分岐光 17 a ～ 17 c の周辺光を削除すると光量が低下するため

、この場合は光検出器 19 a ~ 19 c に APD (アバランシェフォトダイオード) を用いて信号強度を強めることが好ましい。記録層が多層設けられている情報記録媒体の場合、材料の制限で検出光量が大きくとれないので、その理由からも APD を用いることが好ましい。

- 5 また、ピンホールアレイ 14 の代わりに、それぞれの分岐光 17 a ~ 17 c より小さい面積の光検出器 19 a ~ 19 c で分岐光 17 a ~ 17 c をそれぞれ検出するようにしても、同様の効果が得られる。

- さらに、トラック誤差信号に対応する分岐光 17 b、17 c のみをピンホールアレイ 14 のピンホール 14 b、14 c に通過させて、分岐光
10 17 b、17 c を光検出器 19 b、19 c で検出し、フォーカス誤差信号に対応する分岐光 17 a はピンホールを通さないで、例えば 4 分割の光検出器 19 a で直接検出するようにしてもよい。このような配置では、フォーカス検出法として、例えば非点収差法を用いることができる。
また、この時の光検出器 19 a の面積は、検出位置での分岐光 17 a の
15 断面積より小さくすると高次収差成分を減らすことができる。

- 本実施の形態では、既に記録された情報ビット 5 を通過しない順で、記録部 3 内に、順次、情報ビット 5 を 3 次元的に記録するようにした。このような順序で記録することにより、情報ビット 5 による、散乱光、不要回折光等の迷光を減らすことができる。具体的には、対物レンズ 6
20 からもっとも離れた位置に配置された記録層 (図 1 では、記録層 1 a) から順に、近い記録層へと情報ビット 5 を形成することにより、上記順序は実現可能である。図 1 に示す情報記録媒体では、記録層 1 a、記録層 1 b、記録層 1 c、・・・というように、-z 軸方向に 3 次元的に記録すればよい。この時、収束光 7 が通過する記録層 1 の厚さが情報ビット
25 ト 5 の記録深さにより異なるので、光源 20 a、光源 20 b から対物レンズ 6 までの光路中に設けた球面収差補正素子 13 で、記録深さに応じ

て球面収差量を制御しながら記録することが好ましい。これにより、良好な情報ビット 5 を形成できる。球面収差補正素子 1 3 には、屈折率分布が可変である液晶素子、または凹レンズと凸レンズとを組み合わせアクチュエータで両レンズの光軸方向の間隔を可変にしたビームエキスパンダー等を利用できる。

尚、記録順については、情報ビット 5 の未記録部分が存在する場合は、収束光 7 が既に記録された情報ビット 5 を通過しないのであれば、常に $-z$ 軸方向でなくともよい。

(実施の形態 2)

10 本発明の実施の形態 2 の情報記録媒体およびその製造方法について図 5 および図 6 を用いて説明する。図 5 A は、本実施の形態における情報記録媒体の断面構成および記録／再生の様子を示しており、図 5 B は、図 5 A に示す情報記録媒体の記録層の拡大図であり、図 6 は、本実施の形態における情報記録媒体の記録層の厚さと反射率との関係を示して

15 いる。

図 5 A に示すように、本実施の形態の情報記録媒体には、基板 3 9 上に記録部 3 3 および保護層 3 4 が形成されている。図 5 A において、3 1 a ~ 3 1 f は記録層であり、3 2 a ~ 3 2 e は中間層である。尚、以下、記録層 3 1 a ~ 3 1 f のうち任意の記録層について述べるときは記録層 3 1 とし、中間層 3 2 a ~ 3 2 e のうち任意の中間層について述

20 べるときは中間層 3 2 とする。

実施の形態 2 の情報記録媒体が実施の形態 1 の情報記録媒体と異なるのは、図 5 B に示すように記録層 3 1 が、酸化チタン 3 1 1 と、酸化チタン 3 1 1 よりも屈折率の小さい低屈折率材料 3 1 0 との混合体であり、

25 、上記酸化チタン 3 1 1 が粒状であり、上記低屈折率材料 3 1 0 中に分散している点である。酸化チタン 3 1 1 と低屈折率材料 3 1 0 との混合

比をかえて、記録層 3 1 に含まれる酸化チタン 3 1 1 の含有量を制御することにより、屈折率、および記録層における記録前後の屈折率変化量を制御することができる。

また、本実施の形態の情報記録媒体によれば、従来の情報記録媒体よりも記録感度が向上する。これは、酸化チタン 3 1 1 の平均粒子径が、
5 入射光の波長（例えば、 $0.405\ \mu\text{m}$ ）の $1/4$ より小さい、例えば、 $5\ \text{nm} \sim 50\ \text{nm}$ の微粒子であることによって、量子サイズ効果や、微粒子表面の不純物準位が増えて熱変換効率が良くなる、という微粒子に特有の効果により、容易に非線形現象が引き起こされるからであると
10 考えられる。

酸化チタン 3 1 1 の平均粒径は、入射光（記録光および再生光）の波長よりも小さいことが好ましい。これは、酸化チタン 3 1 1 による記録光および再生光の回折損失による光損失を抑制するためである。特に、酸化チタン 3 1 1 の平均粒径を、入射光（記録光および再生光）の波長の $1/4$ 以下とすることが好ましい。回折損失に加えて散乱損失も抑制
15 できるので、記録光および再生光の光損失をより少なくすることができるからである。さらには、酸化チタン 3 1 1 の平均粒径を、入射光（記録光および再生光）の波長の $1/10$ 以下とすることが好ましい。より一層、散乱損失を少なくすることができるからである。

20 酸化チタン 3 1 1 の微粒子は、記録層において重量比で $5\ \text{wt}\% \sim 100\ \text{wt}\%$ 未満含まれていることが好ましい。記録層 3 1 が、例えば約 $1\ \mu\text{m}$ 以下の薄膜である場合、記録層 3 1 に酸化チタン 3 1 1 が $5\ \text{wt}\%$ 以上含まれていれば、記録層 3 1 において実用レベルの記録感度を實現できる。

25 低屈折率材料 3 1 0 は、記録光および再生光に対して実質的に透明な材料であれば、樹脂または無機材料のいずれであってもよい。ここで、

記録光および再生光に対して実質的に透明であるとは、記録光および再生光のうち散乱成分を除いてほとんどを吸収なしに透過させることをいう。具体的には、例えば記録層一層あたりについて吸収率が1%以下であることが好ましく、吸収率0.1%以下であることがより好ましい。

- 5 低屈折率材料310として樹脂を用いる場合、中間層32は、低屈折率材料310と実質的に同じ材料から形成されていることが好ましい。さらに保護層34についても、低屈折材料310と実質的に同じ材料から形成されていることが好ましい。情報記録媒体の低コスト化を実現でき、また、中間層32と記録層31、保護層34と記録層31との境界
- 10 面において、化学反応、例えば侵食等の問題が生じることを抑制できるからである。ここで、同じ材料とは同種類の物質という意味であって、例えば重合度の違いで分子量が異なる場合であっても同じ材料である。

- また、低屈折率材料310として樹脂を用いる場合、その断熱効果により記録および再生の感度を高める効果が生じる。樹脂としては、例
- 15 ば、PMMA、フォトリソグ樹脂、紫外線硬化樹脂、ポリエステル等の屈折率が1.5前後のものが使用可能である。

- 無機材料としては、例えば、 SiO_2 、 CaO_2 、またはMgF等を用いることができる。記録層31（未記録状態）がアナターゼ型またはブルッカイト型の酸化チタンを含む場合には、低屈折率材料310とし
- 20 て SiO_2 、 CaO_2 、およびMgFからなる群から選ばれる少なくとも1種の無機材料等を用いると、記録層を安定化でき好ましい。アナターゼ型またはブルッカイト型の酸化チタン311には光触媒作用があるため、紫外線の照射により有機材料を分解する可能性があるが、無機材料ではそのような問題が生じないからである。

- 25 基板39、保護層34、および中間層32は、実施の形態1の情報記録媒体における基板9、保護層4、および中間層2と同様の機能を有し

、同様の材料にて形成できる。記録層 3 1 は、例えば、平均粒径が 5 n m ~ 5 0 n m の酸化チタン 3 1 1 の微粒子を 5 0 w t % と、低屈折率材料 3 1 0 を 5 0 w t % とを含んでいてもよい。

次に、本実施の形態の情報記録媒体に対する情報の記録について説明
5 する。

本実施の形態の情報記録媒体は、実施の形態 1 の情報記録媒体の記録層 1 のように、記録層 3 1 の集光部で 2 光子吸収等の非線形現象が誘起されて、記録層 3 1 に含まれる酸化チタン 3 1 1 が所定の波長の光を吸収する。酸化チタン 3 1 1 が光を吸収して所定の温度に達すると、酸化
10 チタン 3 1 1 について構造変化が生じ、その構造変化に伴う光学定数の変化によって情報ビット 3 5 が形成される。

尚、低屈折率材料 3 1 0 については、例えば、低屈折率材料 3 1 0 が融点が高い S i O₂ 等である場合、記録光を受けても変化しにくい、低屈折率材料 3 1 0 が樹脂である場合、樹脂は熱により変形しやすいた
15 め、記録光を受けて熱変形し、酸化チタンと相俟って情報ビット 3 5 を形成する。

本実施の形態の情報記録媒体に対する情報の記録については、実施の形態 1 の場合と同様であるため、記録光は、実施の形態 1 の場合と同様に、書き込みエネルギーが 1 パルス当たり 2 5 0 p J ~ 1 0 n J 程度で
20 あるとすれば、ピークパワーが例えば 2 W 以上 3 0 0 W 以下程度、パルス幅が例えば 1 ピコ秒以上 5 ナノ秒以下であることが好ましい。

次に、図 6 を用いて、記録層 3 1 の厚さ（複数の記録層 3 1 a ~ 3 1 f のうちから選ばれるいずれか 1 層の記録層の厚さ（図 5 A 参照））と反射率との関係について説明する。ただし、図 6 に示した例では、中間
25 層 3 2 の屈折率は 1 . 6 であり、照射した光の波長は 0 . 6 5 μ m である。図 6 における破線は、アナターゼ型酸化チタン 5 0 w t % と低屈折

率材料 (SiO_2) 50 wt % とを含む記録層 31 の未記録部分 (屈折率 $n = 2.06$) の反射率を示し、実線は、記録部分 (屈折率 $n' = 2.16$ 、アナターゼ型酸化チタンが全てルチル型酸化チタンに変化していれば、記録部分は、ルチル型酸化チタン 50 wt % と低屈折率材料 (SiO_2) を 50 wt % 含む) の反射率を示している。すなわち、実線は、情報ビット 5 における反射率を示している (図 5 参照)。

図 6 に示すように、未記録部分については 6 %、記録部分については 8 % の反射率を得ることができる。記録層における低屈折率材料の重量比を増やせば屈折率が小さくなるため、反射率のピーク値も小さくなる。

例えば、記録層の層数が比較的少ない (例えば、4 ~ 9 層の記録層を含む) 情報記録媒体では、低屈折率材料 310 の重量比を少なくして、反射率を高くする方が、再生信号の品質が良くなるが、記録層の層数が多い (例えば、10 ~ 50 層の記録層を含む) 情報記録媒体では、低屈折率材料 310 の重量比を増やして、1 層当たりの光の損失を減らす方が好ましい。

本実施の形態の情報記録媒体の製造方法も、実施の形態 1 の場合と同様に、材料を塗布することにより各層を形成することが好ましい。容易に且つ低コストで作製できるからである。酸化チタン 311 の微粒子と低屈折材料 310 を含む記録層 31 についても、例えば、平均粒径が 5 nm ~ 50 nm の酸化チタン 311 の微粒子と低屈折材料 310 とが例えば、水や、トルエンまたはイソプロピルアルコール等に分散された懸濁液 (塗料) を塗布して形成すればよい (図 5 参照)。

また、本実施の形態の情報記録媒体に対して情報の記録および再生を行う場合も、図 4 に示した光学情報記録再生装置を用いることができ、記録再生方法についても、実施の形態 1 の場合と同様である。

(実施の形態 3)

本発明の実施の形態 3 の情報記録媒体およびその製造方法について図 7 を用いて説明する。図 7 A は、本実施の形態における情報記録媒体の断面構成および記録／再生する様子を示し、図 7 B は、図 7 A に示す情報記録媒体の記録層を示している。

- 5 図 7 A に示すように、本実施の形態の情報記録媒体は、基板 4 9 上に記録部 4 1 および保護層 4 4 が形成されている。本実施の形態の情報記録媒体が実施の形態 1 および 2 の情報記録媒体と異なるのは、記録部 4 1 の全体が記録層として機能している点である。記録層（記録部 4 1）内のほぼ同一平面上に情報ビット 4 5 を記録し、このような記録面（4 1 a ~ 4 1 f）を記録層（記録部 4 1）内に複数設けることで、3 次元
- 10 的な情報の記録を実現している。

- 本実施の形態の情報記録媒体は、図 7 B に示すように、記録層 4 1 は、低屈折率材料 4 1 0 に酸化チタン 4 1 1 の微粒子が分散された構造をしている。酸化チタン 4 1 1 の微粒子は、実施の形態 2 で説明した情報
- 15 記録媒体の記録層 3 1 に含まれる酸化チタン 3 1 1 の微粒子と同様の性質および機能を有している。ただし、本実施の形態の情報記録媒体では、酸化チタン 4 1 1 の含有量は 0.3 wt % ~ 10 wt % であることが好ましい。これは、0.3 wt % 以上で記録感度が向上し、10 wt % で散乱損失を抑えて光利用効率を高めることができるからである。低屈
- 20 折率材料 4 1 0 は、実施の形態 2 の情報記録媒体の記録層 3 1 に含まれる低屈折率材料 3 1 0 と同様の性質および機能を有し、同様の材料を用いることができる。基板 4 9 と保護層 4 4 とを記録層 4 1 に含まれる低屈折率材料 4 1 0 と同じ材料にて形成する場合には、材料管理が容易であり、低コストで製造できる。また、保護層 4 4 と記録層（記録部 4 1
- 25 ）との境界面において、化学反応、例えば侵食等の問題が生じることを抑制できる。

本実施の形態の情報記録媒体に対する情報の記録については、実施の形態 1 の場合と同様であるため、記録光は、実施の形態 1 の場合と同様に、書き込みエネルギーが 1 パルス当たり 250 pJ ~ 10 nJ 程度であるとすれば、ピークパワーが例えば 2 W 以上 300 W 以下程度、パルス幅が例えば 1 ピコ秒以上 5 ナノ秒以下であることが好ましい。

本実施の形態の情報記録媒体を製造する方法としては、実施の形態 2 の場合と同様に、酸化チタン 411 の微粒子と低屈折率材料 410 とを含む塗料を基板 49 上に塗布することにより形成する方法や、記録層 41 (記録部) を射出成形により一度に形成する方法がある。これらの方法によれば、容易に、且つ低コストで情報記録媒体を作製できる。

また、本実施の形態の情報記録媒体に対して情報の記録および再生を行う場合も、図 4 に示した光学情報記録再生装置を用いることができる。

以上、実施の形態 1 ~ 3 において本発明の実施の形態を説明したが、本発明はこれらに限定されるものではなく、それぞれの実施の形態の情報記録媒体およびその製造方法、並びに光学情報記録再生装置の構成を組み合わせることも可能であり、同様の効果を奏することもできる。また、本発明の情報記録媒体および光学情報記録再生装置には、追加型以外に書き換え型も含まれる。

また、実施の形態 1 ~ 3 においては、情報記録媒体として光ディスクを例に挙げて説明したが、カード状やドラム状、テープ状の製品に応用することも、本発明の範囲に含まれる。

尚、上記実施の形態で用いた対物レンズとコリメータレンズは便宜上名づけたものであり、一般にいうレンズと同じである。

(実施例)

次に、本実施の形態の情報記録媒体の一実施例について説明する。本

実施例の情報記録媒体は、実施の形態 1 で説明した図 1 に示す情報記録媒体の一例である。

表面にトラック溝（ピッチ $0.32\text{ }\mu\text{m}$ 、溝深さ $0.2\text{ }\mu\text{m}$ のグループ記録用の溝）が形成された厚さ 1.1 mm のポリカーボネートからなる基板 9 上に、厚さ $0.01\text{ }\mu\text{m}$ の記録層と、厚さ $3\text{ }\mu\text{m}$ の中間層とを
5 交互にスピンコート法で形成して記録部 3 を形成し（記録層 1 a ~ 1 f、中間層 2 a ~ 2 e）、さらに厚さ $75\text{ }\mu\text{m}$ のポリカーボネートからなる保護層 4 を形成した。記録層 1 a ~ 1 f は、実質的にアナターゼ型酸化チタンからなり、中間層 2 a ~ 2 e は、紫外線硬化樹脂からなる。

10 図 8 には、本実施例の情報記録媒体に対し、パルス幅を変化させて波長 650 nm のパルスレーザ光を照射し、1 ビット記録時のエネルギー閾値およびピークパワー閾値を測定した結果が示されている。パルスレーザ光のパルス幅が長くなるに従い、情報記録媒体に 1 ビットを記録するピークパワーの閾値が低下する傾向が見られた。パルス幅を 1 ピコ秒
15 以上とすることにより、ピークパワー閾値を 300 W 以下に抑えることができた。パルス幅を 5 ナノ秒としたときには、ピークパワー閾値 2 W で情報ビットを形成できた。

一方、1 ビットの記録に必要なエネルギー閾値は、1 ピコ秒 ~ 10 ピコ秒のレーザ光に対して最も低く 250 nJ であり、それよりパルス幅
20 が長くなると徐々に大きくなる傾向がみられた。パルス幅を 5 ナノ秒以下とすることにより、エネルギー閾値を 10 nJ 以下に抑えることができた。

産業上の利用の可能性

本発明の光情報記録媒体およびその製造方法、並びに光学情報記録再生
25 装置によれば、記録感度が向上し、従来のように非常に高いピークパワーを有するレーザ光でなくても 1 パルスで 1 つの情報ビットを形成でき

る。したがって、高感度および高速記録が可能な情報記録媒体および光学情報記録再生装置を提供できる。

請 求 の 範 囲

1. 3次元的な情報の記録が可能な記録部を含む情報記録媒体であって、

5 前記記録部は、記録層を少なくとも1層含み、

前記記録層は、酸化チタンを含むことを特徴とする情報記録媒体。

2. 前記酸化チタンは、アモルファスおよび結晶形のうちの少なくとも一種であり、前記結晶形は、アナターゼ型、ブルッカイト型、およびルチル型からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載

10 の情報記録媒体。

3. 前記酸化チタンは、アナターゼ型およびブルッカイト型からなる群から選ばれる少なくとも1種である請求項1に記載の情報記録媒体。

4. 前記記録層は、実質的に酸化チタンからなる請求項1に記載の情報記録媒体。

15 5. 前記記録層は、前記酸化チタンと、前記酸化チタンよりも屈折率の小さい低屈折率材料とを含む請求項1に記載の情報記録媒体。

6. 前記記録層は、前記酸化チタンを5wt%以上100wt%未満含む請求項5に記載の情報記録媒体。

7. 前記酸化チタンは粒状であり、前記酸化チタンの平均粒径は、記録光の波長および再生光の波長よりも短い請求項5に記載の情報記録媒体。

8. 前記酸化チタンの平均粒径は、前記記録光の波長および前記再生光の波長の1/4よりも短い請求項7に記載の情報記録媒体。

9. 前記低屈折率材料は、樹脂である請求項5に記載の情報記録媒体

25 10. 前記低屈折率材料は、無機材料である請求項5に記載の情報記

録媒体。

- 1 1. 前記記録層を複数含み、前記記録部は、記録光および再生光に対して実質的に透明な複数の中間層をさらに含み、前記記録層と前記中間層とが交互に積層された請求項 1 に記載の情報記録媒体。
- 5 1 2. 記録光および再生光に対して実質的に透明な保護層をさらに含み、前記保護層が前記記録部の光の入射側に配置された請求項 1 に記載の情報記録媒体。
- 1 3. 記録光および再生光に対して実質的に透明な保護層をさらに含み、前記保護層は、前記記録部の光の入射側に配置されており、前記低
- 10 屈折率材料と同じ材料からなる請求項 5 に記載の情報記録媒体。
- 1 4. 前記記録層は、前記酸化チタンと、前記酸化チタンよりも屈折率の小さい低屈折率材料とを含み、前記中間層は、前記低屈折率材料と同じ材料からなる請求項 1 1 に記載の情報記録媒体。
- 1 5. 前記記録層の一部に情報が記録され、前記情報を再生する再生
- 15 光の波長を λ とし、前記記録層のうちの前記情報が記録された部分の屈折率を n' とし、前記記録層のうちの前記情報が記録されていない部分の屈折率を n としたとき、前記記録層の厚さ L は、 $\lambda / (2n) < L < 3\lambda / (4n')$ 、または $\lambda / n < L < 5\lambda / (4n')$ の関係を満たす請求項 1 に記載の情報記録媒体。
- 20 1 6. 3 次元的な情報の記録が可能な記録部を含み、前記記録部が記録層を少なくとも 1 層含み、前記記録層が酸化チタンを含む情報記録媒体の製造方法であって、
- 酸化チタンを含む塗料を塗布することにより前記記録層を形成する工程を含むことを特徴とする情報記録媒体の製造方法。
- 25 1 7. 記録光および再生光に対して実質的に透明な材料からなる塗料を塗布することにより中間層を形成する工程をさらに含み、

前記記録層を形成する工程と前記中間層を形成する工程とを、所定の順序で、且つ所定の数だけ交互に繰り返す請求項 16 に記載の情報記録媒体の製造方法。

18. 3 次元的な情報の記録が可能な記録部を含み、前記記録部が記録層を少なくとも 1 層含み、前記記録層が酸化チタンを含む情報記録媒体に対して情報の記録および再生を行う光学情報記録再生装置であって、

記録光を出射する光源と、

再生光を出射する光源と、

10 前記記録光を出射する光源および前記再生光を出射する光源から出射された光を前記情報記録媒体に集光する対物レンズと、

前記情報記録媒体で反射した光を検出する光検出器とを備え、

前記酸化チタンの構造変化により生じる前記酸化チタンの光学定数の変化を利用して前記記録部に情報を記録し、前記酸化チタンの光学定数の変化を利用して前記情報を再生することを特徴とする光学情報記録再生装置。

19. 前記記録光を出射する光源がパルスレーザ光源であり、パルス幅が 1 ピコ秒以上 5 ナノ秒以下である請求項 18 に記載の光学情報記録再生装置。

20 20. 前記記録光を出射する光源のピークパワーが、2 W 以上 300 W 以下である請求項 18 に記載の光学情報記録再生装置。

21. 非線形吸収現象を利用して前記情報記録媒体の記録部に情報ビットを形成する請求項 18 に記載の光学情報記録再生装置。

22. 前記非線形現象が、2 光子吸収または多光子吸収を含む請求項 21 に記載の光学情報記録再生装置。

23. 前記記録部に記録されている情報ビットを通過しない順序で、

前記情報記録媒体の記録部に情報ビットを 3 次元的に記録する請求項 1
8 に記載の光学情報記録再生装置。

24. 前記記録部内の対物レンズからより離れた位置から近い位置に
向って、順に、情報ビットを記録する請求項 23 に記載の光学情報記録
5 再生装置。

25. 前記記録光を出射する光源と、前記再生光を出射する光源とが
共通である請求項 18 に記載の光学情報記録再生装置。

26. 前記再生光を出射する光源の波長が、 $0.388\mu\text{m} \sim 0.4$
 $13\mu\text{m}$ である請求項 18 に記載の光学情報記録再生装置。

10 27. 前記酸化チタンの構造変化は、アナターゼ型またはブルカイト
型からルチル型への変化である請求項 18 に記載の光学情報記録再生
装置。

28. 前記酸化チタンの構造変化は、アモルファスからアナターゼ型
、ブルカイト型またはルチル型への変化である請求項 18 に記載の光
15 学情報記録再生装置。

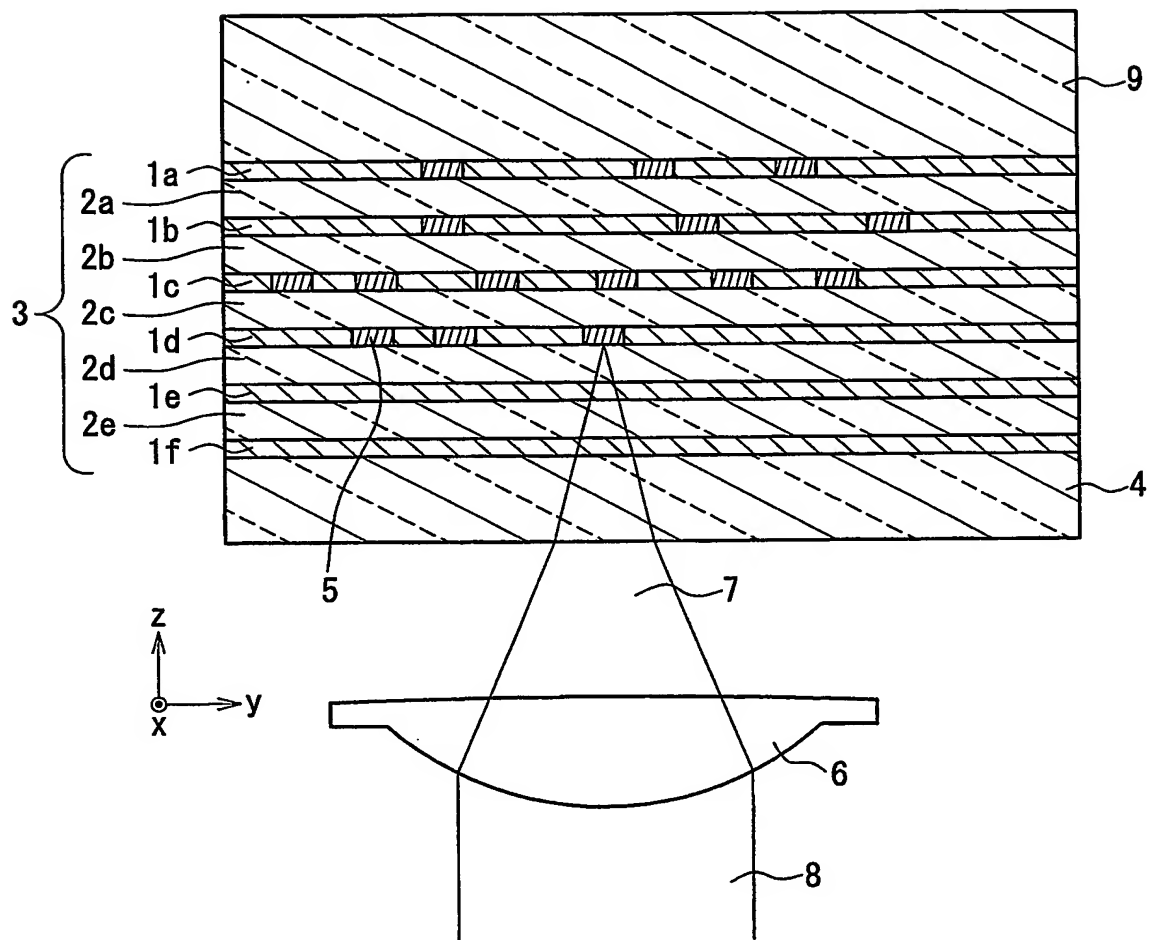


FIG. 1

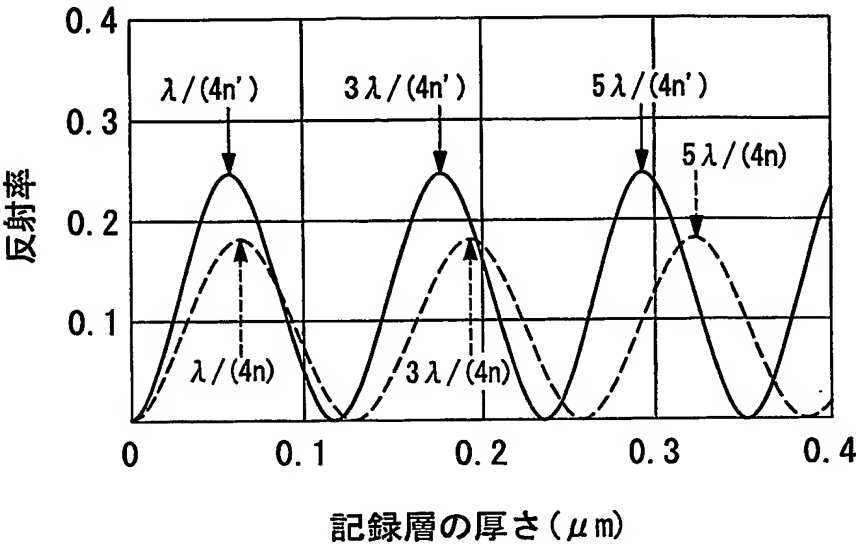


FIG. 2A

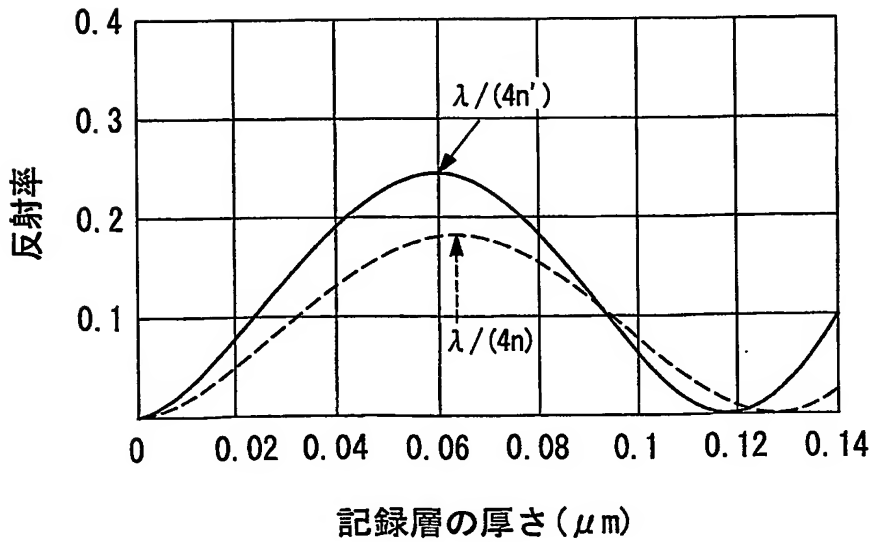


FIG. 2B

FIG. 3A

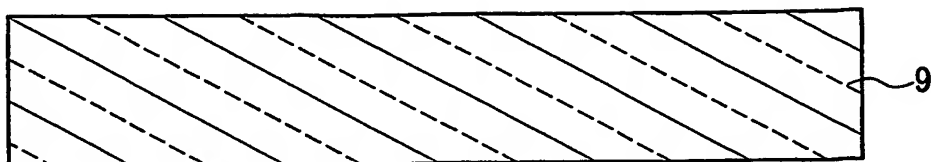


FIG. 3B

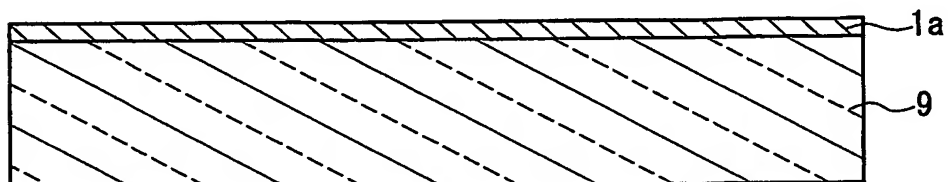


FIG. 3C

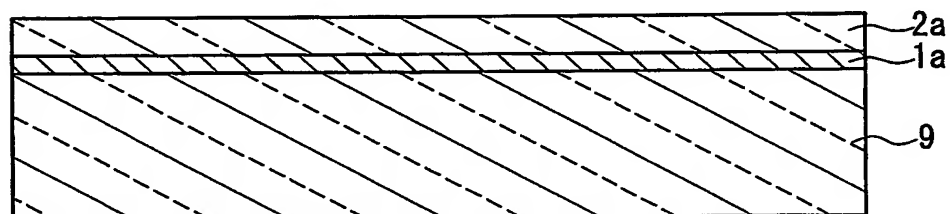
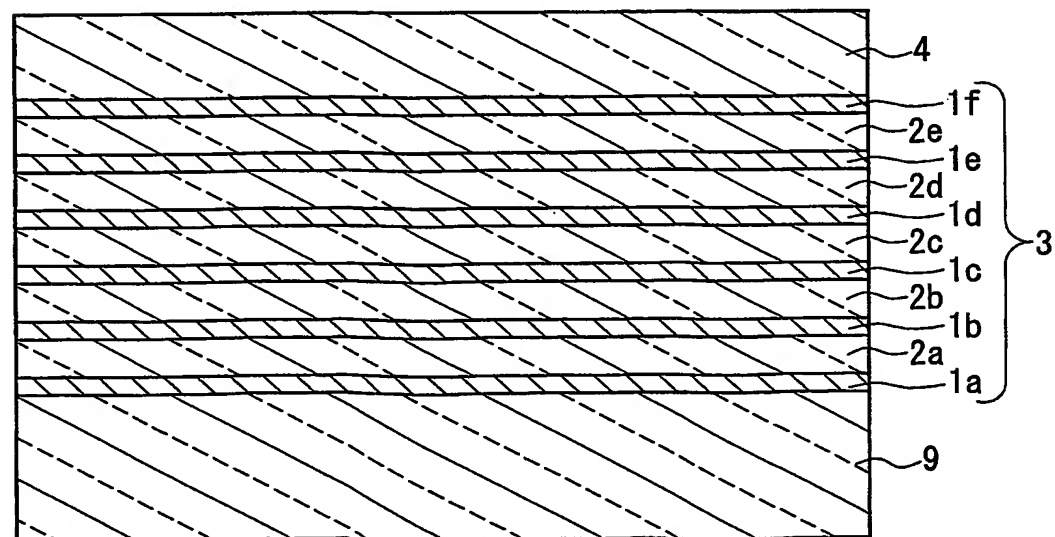


FIG. 3D



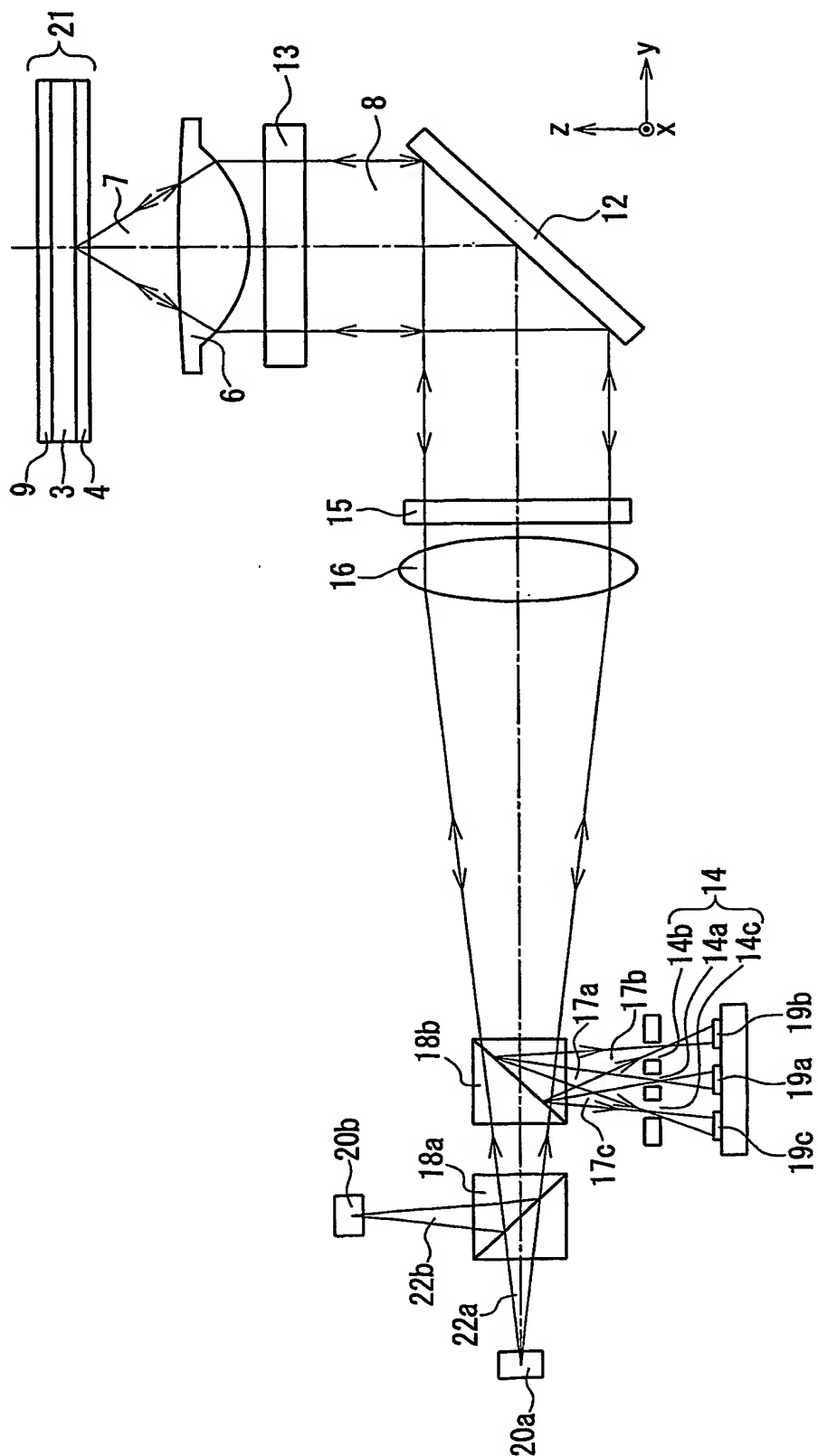


FIG. 4

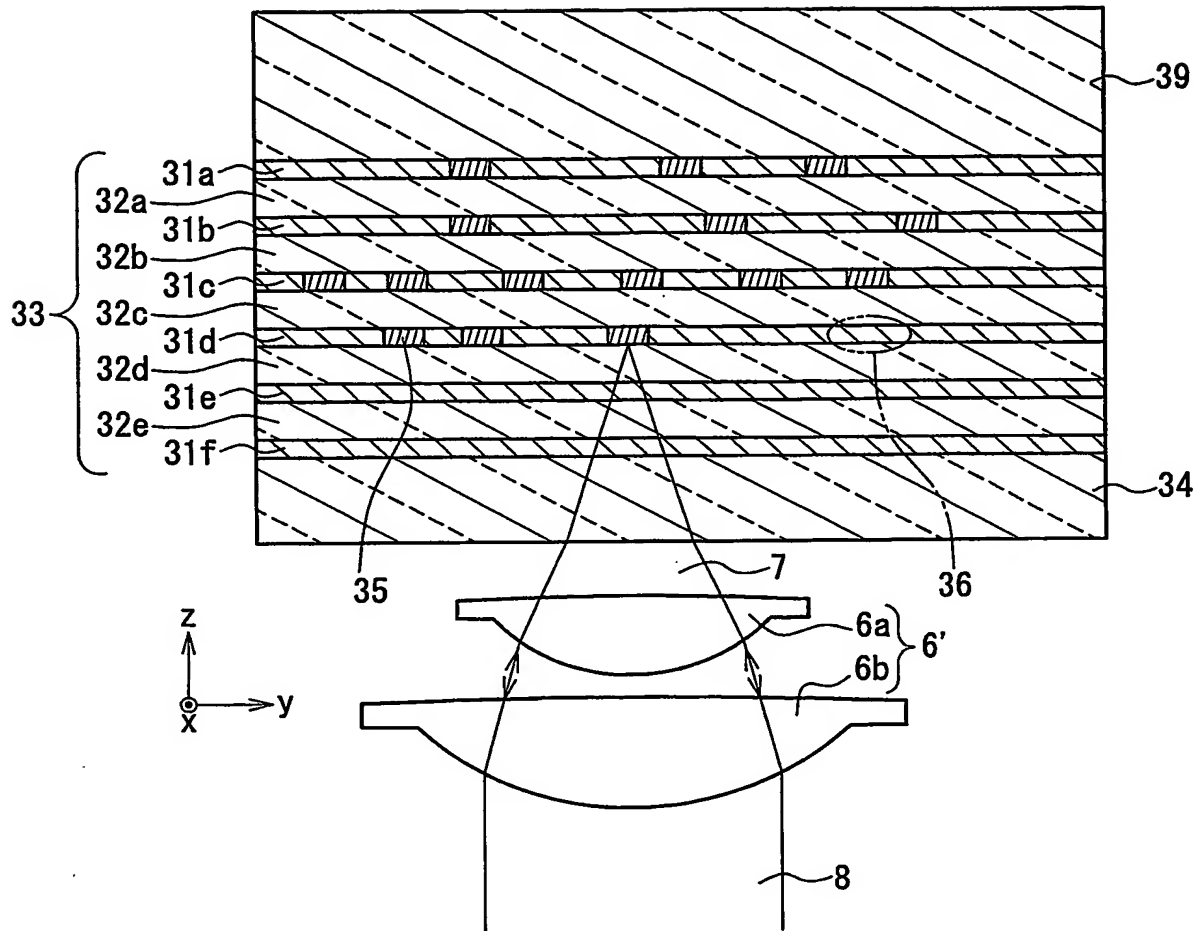


FIG. 5A

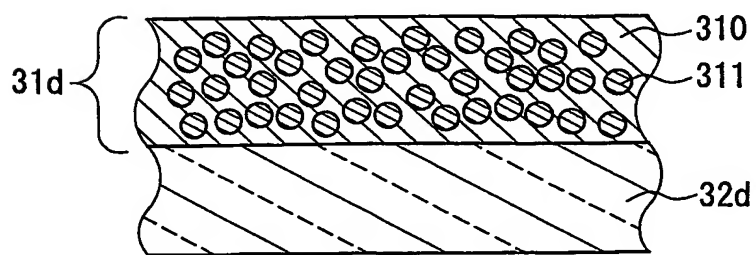


FIG. 5B

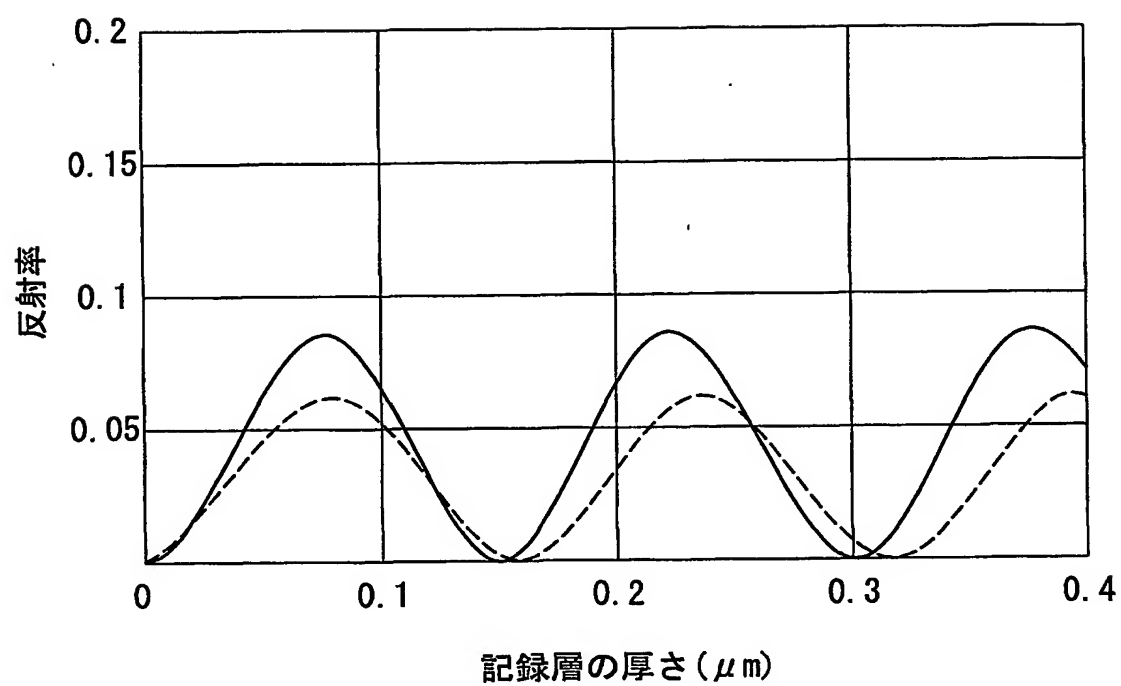


FIG. 6

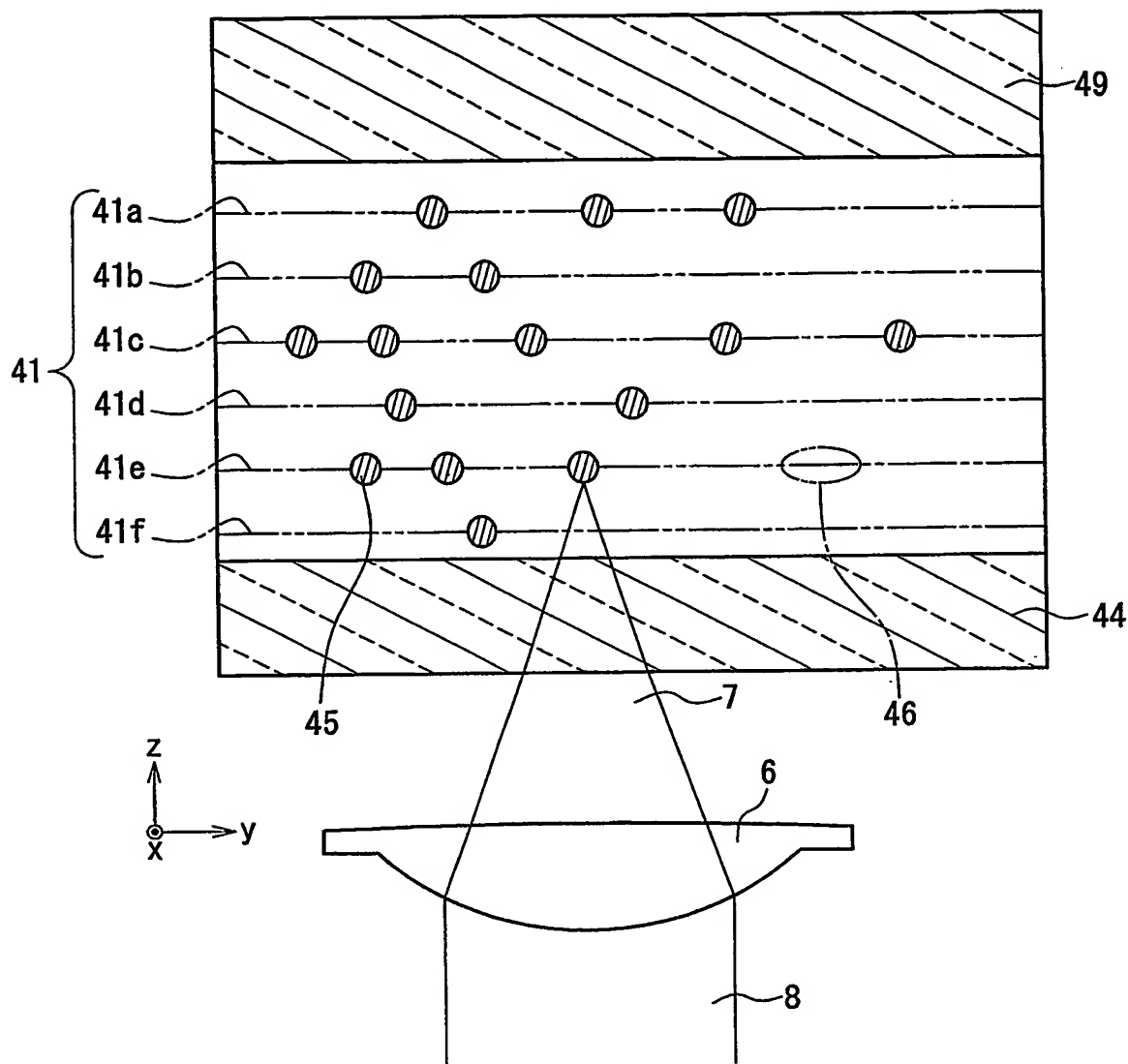


FIG. 7A

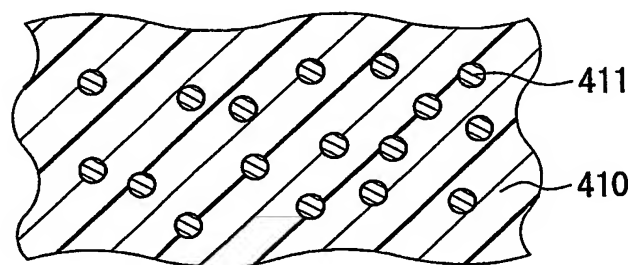


FIG. 7B

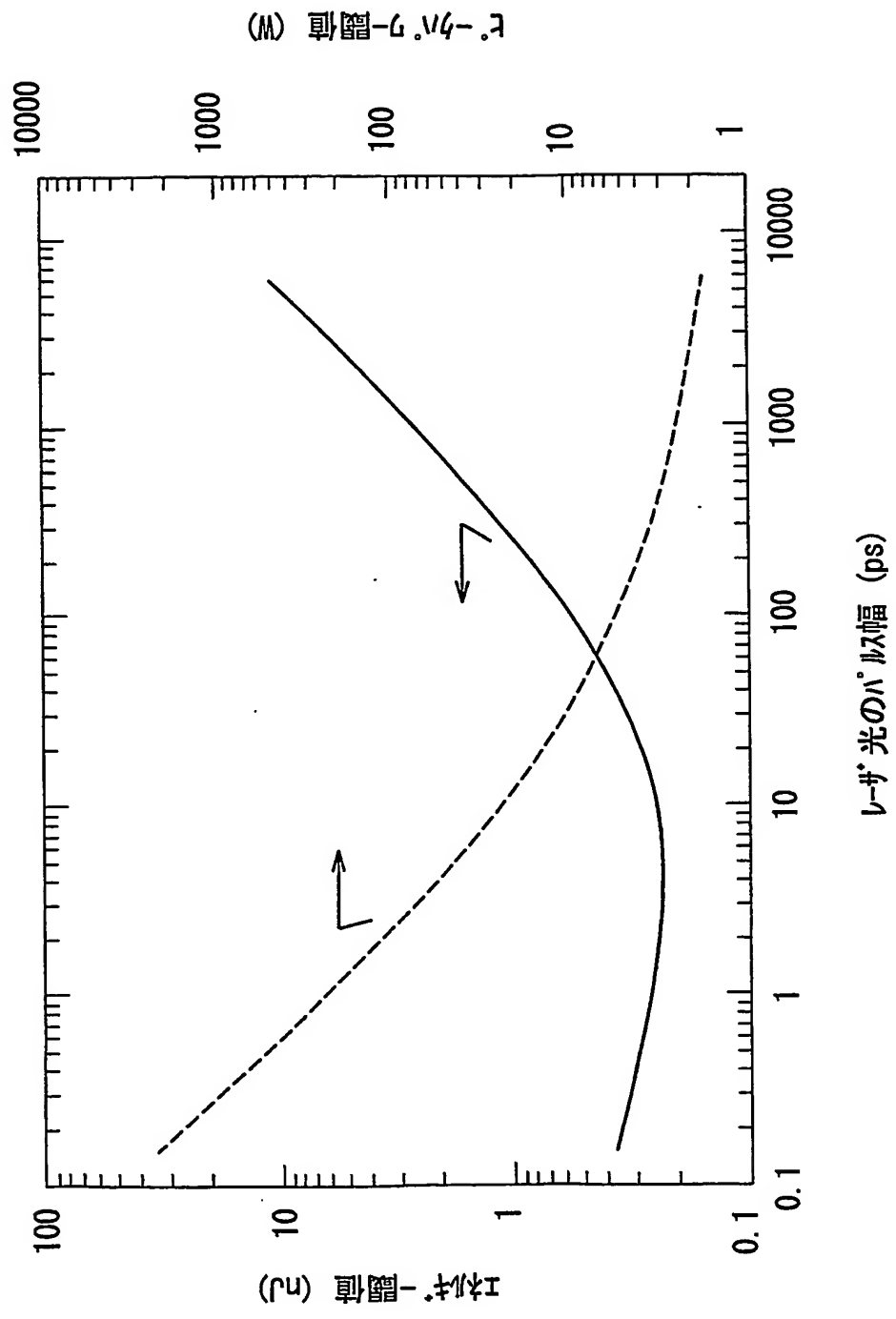


FIG. 8

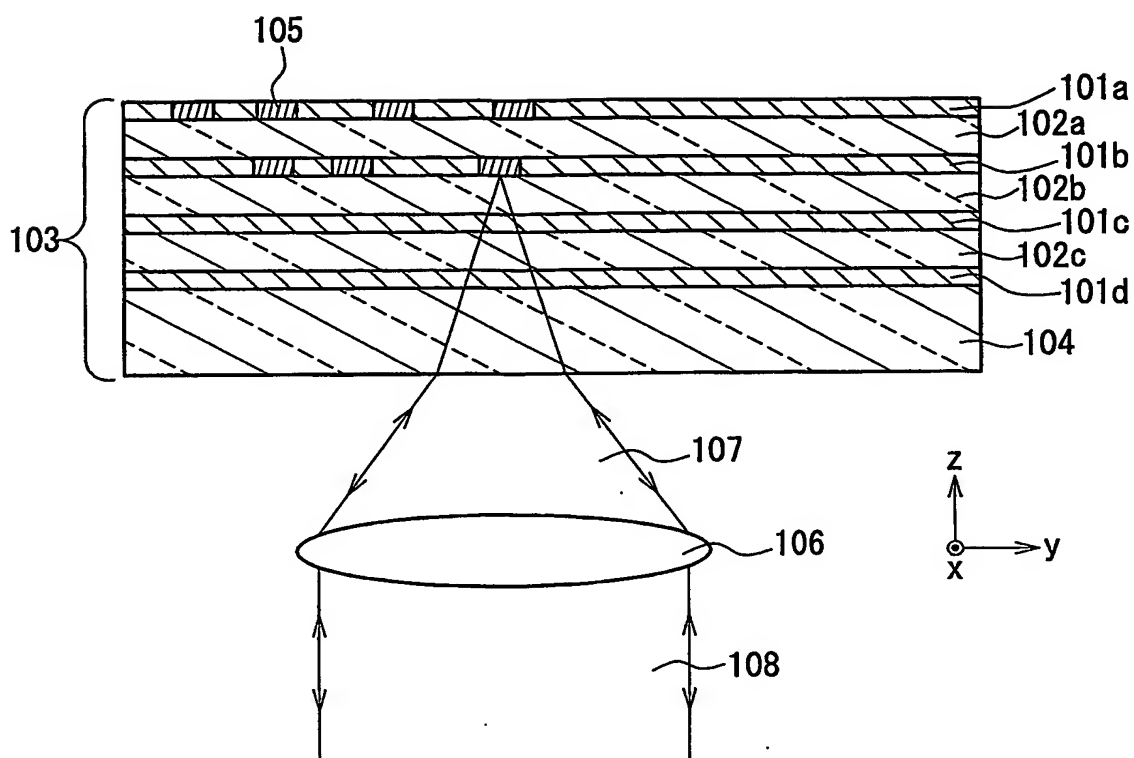


FIG. 9

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.
PCT/JP03/11172

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ G11B7/24, 7/0045, 7/005, 7/26

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ G11B7/24, 7/0045, 7/005, 7/26

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 2002-288901 A (Toshiba Corp.), 04 October, 2002 (04.10.02), Par. No. [0034] (Family: none)	1-28
A	JP 2000-81682 A (Mitsubishi Chemical Corp.), 21 March, 2000 (21.03.00), Par. No. [0015] & US 6337117 B1	1-28
A	JP 5-307222 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 19 November, 1993 (19.11.93), Abstract (Family: none)	1-28

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:
 "A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance
 "E" earlier document but published on or after the international filing date
 "L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)
 "O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means
 "P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
 "X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
 "Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
 "&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
19 September, 2003 (19.09.03)

Date of mailing of the international search report
07 October, 2003 (07.10.03)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/11172

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 5-273690 A (Mitsubishi Cable Industries, Ltd.), 22 October, 1993 (22.10.93), Abstract (Family: none)	1-28
A	JP 8-220688 A (Central Glass Co., Ltd.), 30 August, 1996 (30.08.96), Par. No. [0011] (Family: none)	1-28
A	JP 2000-36133 A (Toshiba Corp.), 02 February, 2000 (02.02.00), Full text; all drawings (Family: none)	1-28
A	JP 11-232706 A (Japan Science and Technology Corp.), 27 August, 1999 (27.08.99), Full text; all drawings (Family: none)	1-28
A	JP 6-333259 A (Fuji Xerox Co., Ltd.), 02 December, 1994 (02.12.94), Full text; all drawings (Family: none)	1-28
A	JP 7-78353 A (Matsushita Electric Industrial Co., Ltd.), 20 March, 1995 (20.03.95), Full text; all drawings (Family: none)	1-28
A	JP 5-101398 A (Hitachi, Ltd.), 23 April, 1993 (23.04.93), Full text; all drawings & US 5414451 A	1-28

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/0045, 7/005, 7/26

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl. 7 G11B7/24, 7/0045, 7/005, 7/26

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報	1922-1996年
日本国公開実用新案公報	1971-2003年
日本国登録実用新案公報	1994-2003年
日本国実用新案登録公報	1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 2002-288901 A (株式会社東芝) 2002. 10. 04 【0034】 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 2000-81682 A (三菱化学株式会社) 2000. 03. 21 【0015】 & US 6337117 B1	1-28
A	JP 5-307222 A (三菱電線工業株式会社) 1993. 11. 19 要約 (ファミリーなし)	1-28

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献
「T」国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 09. 03

国際調査報告の発送日

07.10.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

日下 善之

5D

3045

電話番号 03-3581-1101 内線 3550

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
A	JP 5-273690 A (三菱電線工業株式会社) 1993. 10. 22 要約 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 8-220688 A (セントラル硝子株式会社) 1996. 08. 30 【0011】 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 2000-36133 A (株式会社東芝) 2000. 02. 02 全文、全図 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 11-232706 A (科学技術振興事業団) 1999. 08. 27 全文、全図 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 6-333259 A (富士ゼロックス株式会社) 1994. 12. 02 全文、全図 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 7-78353 A (松下電器産業株式会社) 1995. 03. 20 全文、全図 (ファミリーなし)	1-28
A	JP 5-101398 A (株式会社日立製作所) 1993. 04. 23 全文、全図 &US 5414451 A	1-28